

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-054723

(43)Date of publication of application : 05.03.1993

(51)Int.Cl.

H01B 3/44

C09D 5/25

H01B 7/34

(21)Application number : 03-212129

(71)Applicant : HITACHI CABLE LTD

(22)Date of filing : 23.08.1991

(72)Inventor : YAMAMOTO YASUAKI

(54) FLAME RETARDANT ELECTRIC INSULATING COMPOSITION AND FLAME RETARDANT WIRE & CABLE

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a flame retardant electric insulating composition capable of suppressing the generation of poisonous gas and corrosive gas upon burning, having flame resistance of a high order, and of producing a flame retardant molded article excellent in mechanical characteristics and oil resistance, etc.

CONSTITUTION: A metal hydroxide of 50 to 200 weight parts, a polyolefine, in which a compound having a vinyl base is copolymerized, of 3 to 20 weight parts, a silicone of 1 to 10 weight parts (and a mildewproof agent, a crosslinking agent, an antioxidant, etc., if necessary) are blended to a polyolefine of 100 weight parts.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 11.05.1994

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2550808

[Date of registration] 22.08.1996

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 5 - 5 4 7 2 3

(43) 公開日 平成5年(1993)3月5日

(51) Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 B 3/44		P 9059 - 5 G		
C 0 9 D 5/25	P Q Y	7211 - 4 J		
H 0 1 B 7/34		B 7244 - 5 G		

審査請求 未請求 請求項の数 8

(全 1 3 頁)

(21) 出願番号 特願平3-212129

(22) 出願日 平成3年(1991)8月23日

(71) 出願人 000005120

日立電線株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目1番2号

(72) 発明者 山本 康彰

茨城県日立市日高町5丁目1番1号 日立電

線株式会社パワーシステム研究所内

(74) 代理人 弁理士 松本 孝

(54) 【発明の名称】 難燃性電気絶縁組成物および難燃性電線・ケーブル

(57) 【要約】

【目的】 燃焼時における有毒ガスおよび腐食性ガスの発生を抑制し、高度の難燃性を有し、しかも機械的特性や耐油性等に優れた難燃性成形品を実現できる難燃性電気絶縁組成物を提供すること。

【構成】 ポリオレフィン100重量部に対し、金属水酸化物を50～200重量部、ビニル基を有する化合物を共重合させたポリオレフィンを3～20重量部、およびシリコンを1～10重量部、その他必要に応じ防かび剤、架橋剤、酸化防止剤等を配合。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】ポリオレフィン 100 重量部に対し、金属水酸化物を 50～200 重量部、ビニル基を有する化合物を共重させた変性ポリオレフィンを 3～20 重量部、およびシリコンを 1～10 重量部含有することを特徴とする難燃性電気絶縁組成物。

【請求項 2】ポリオレフィンがコポリマ含有量が 5～30 重量%、好ましくは 5～20 重量%のエチレン系コポリマである請求項 1 記載の難燃性電気絶縁組成物。

【請求項 3】金属水酸化物は水酸化マグネシウムであり、その含有量は 50～200 重量部、好ましくは 60～120 重量部である請求項 1 記載の難燃性電気絶縁組成物。

【請求項 4】変性ポリオレフィンはポリエチレンにマレイン酸を 0.1～20 重量%、好ましくは 0.1～5 重量%グラフト共重させたものであり、その含有量は 5～20 重量部、好ましくは 7～15 重量部である請求項 1 記載の難燃性電気絶縁組成物。

【請求項 5】シリコンはジメチルポリシロキサンであり、その含有量は 1～10 重量部、好ましくは 3～7 重量部である請求項 1 記載の難燃性電気絶縁組成物。

【請求項 6】更に少なくとも 0.2 重量部のアミン化合物を含有する請求項 1 記載の難燃性電気絶縁組成物。

【請求項 7】更に架橋剤を含有する請求項 1 記載の難燃性電気絶縁組成物。

【請求項 8】請求項 1 記載の難燃性電気絶縁組成物を被覆してなることを特徴とする難燃性電線・ケーブル。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、燃焼時に有毒あるいは腐食性のガスを発生しない難燃性電気絶縁組成物、特に、電線あるいはケーブルの絶縁体やシースに適した難燃性電気絶縁組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ビルディング等の高層建築物、発電所、各種プラント、車両、船舶等の電気配線に使用される電線・ケーブルを中心に、UL規格 VW-1 の垂直難燃試験、IEEE規格 383、IEC規格 332 等の垂直トレイ難燃試験に合格する高度の難燃性が要求されるようになってきた。

【0003】絶縁材料であるポリオレフィンを難燃化する方法としては、ハロゲン含有化合物を添加する方法が従来一般に採用されてきている。しかし、この方法によると、火災時にハロゲン系のガスを多量に発生し、人体に対して悪影響を及ぼしたり機器腐食の原因となることが指摘されている。

【0004】米国特許第 4,871,787 号明細書には有毒ガスおよび腐食性ガスを発生しない難燃性樹脂組成物について記載されている。この樹脂組成物はポリオレフィンに金属水酸化物を配合するものである。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、高度の難燃性を実現するためには金属水酸化物を多量に配合する必要がある、その結果引張特性等の機械的特性が著しく低下し、また、油や溶剤等に対する抵抗性も低下するという問題がある。

【0006】本発明は上記した従来技術の問題点を解決するものであり、燃焼時における有毒ガスおよび腐食性ガスの発生を抑制し、高度の難燃性を有し、機械的特性、耐油性および耐溶剤性等に優れた成形品を得ることができる難燃性電気絶縁組成物の提供を目的とするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明の難燃性樹脂組成物は、ポリオレフィン 100 重量部に対し、金属水酸化物を 50～200 重量部、ビニル基を有する化合物を共重させた変性ポリオレフィンを 3～20 重量部、およびシリコンを 1～10 重量部含有することを特徴とするものである。

【0008】ポリオレフィンと金属水酸化物との混和系に変性ポリオレフィンおよびシリコンを添加することにより難燃性および機械的特性が大幅に向上することを見出し、本発明に至ったものである。特に、変性ポリオレフィンとシリコンの併用による相乗作用により難燃性が著しく向上することが見出された。

【0009】本発明においてポリオレフィンとしては、エチレンプロピレンゴム、エチレンブテンコポリマ、エチレンエチルアクリレートコポリマ、エチレンメチルアクリレートコポリマ、エチレンメチルメタクリレートコポリマ、エチレン酢酸ビニルコポリマ、ポリエチレン、ポリプロピレンといったものがあげられ、これらを単独使用しても 2 種以上併用してもよい。

【0010】エチレンエチルアクリレートコポリマやエチレン酢酸ビニルコポリマのようなエチレン系コポリマを使用する場合は、耐熱性、機械的強度および成形加工性等を考慮してコポリマ含有量が 5～30 重量%、好ましくは 5～20 重量%のものを使用することが望ましい。

【0011】金属水酸化物としては、高難燃化の点から水酸化マグネシウムまたはハイドロタルサイト類が望ましいが、水酸化アルミニウム、水酸化カルシウム、塩基性炭酸マグネシウム等も使用できる。金属水酸化物は、強靱性、難燃性、耐水性、凝集等を考慮して平均粒径 0.1～5 μm で、脂肪酸金属塩、シランカップリング剤、チタネートカップリング剤等で表面処理したものをを用いるのが望ましい。

【0012】金属水酸化物の配合量はポリオレフィン 100 重量部に対して 50～200 重量部、好ましくは 60～120 重量部である。50 重量部未満では目的とする難燃性を付与することができず、200 重量部を越え

ると成形加工性や強靱性が著しく損なわれる。

【0013】本発明において、ビニル基を有する化合物を共重合させた変性ポリオレフィンとは、アクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等やこれらの金属塩あるいは無水物をグラフト共重合、ブロック共重合またはランダム共重合させることにより変性したポリオレフィンである。ポリオレフィンとしては、ポリエチレン、エチレンエチルアクリレートコポリマ、エチレンメチルアクリレートコポリマ、エチレン酢酸ビニルコポリマ等があげられる。変性させる量は0.1～20重量%、好ましくは0.1～5重量%の範囲である。

【0014】このような変性ポリオレフィンの配合量は、ポリオレフィン100重量部に対して5～20重量部、好ましくは7～15重量部である。5重量部未満では難燃性や機械的特性を改善する効果が小さく、20重量部を越えると伸びや成形加工性を大幅に低下させる。

【0015】シリコーンの代表例はオルガノポリシロキサンであり、ジメチルポリシロキサン、ジフェニルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン等があげられる。

【0016】シリコーンの配合量は、ポリオレフィン100重量部に対し1～10重量部、好ましくは3～7重量部であり、1重量部未満では難燃性を改善する効果が小さく、10重量部を越えると強靱性が著しく損なわれる。

【0017】本発明においては、上記成分に加えて架橋剤、架橋助剤、防かび剤、酸化防止剤、滑剤、分散剤等を適宜添加してもよい。防かび剤としてはアミン系化合物が適切であり、具体的には2-メルカプトベンツイミダゾールがあげられる。架橋方法としては、有機過酸化物による加熱架橋または電子線等の照射による照射架橋等があげられる。

【0018】

【実施例】表1～表3の実施例1、2および比較例1～6に示すような配合に基づき各種成分を6インチロールを用い170℃で混練し、その後170℃の温度下で熱プレスにより評価用シートを作製し、各種特性について評価した結果を表1～表4および図1に示す。

【0019】

【表1】

(配合量単位は重量部)

例 項目	実施例		比較例		
	1	2	1	2	3
ポリマ 1 * 1	100	100	100	100	100
水酸化マグネシウム * 2	80	80	80	80	80
ポリマ 2 * 3	10	10	—	10	—
カーボンブラック * 4	10	10	10	10	10
シリコーン * 5	5	5	—	—	5
防かび剤 * 6	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
酸化防止剤 * 7	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
滑剤 * 8	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
架橋剤 * 9	1.7	—	—	—	—
酸素指数 ASTM D2863	43.3 - 44.5	43.2 - 44.4	29.3 - 30.2	27.5 29.0	39.1 40.3
酸素指数の変化値	14.1	14.0	0	— 1.5	9.9

* 1 エチレンエチルアクリレートコポリマ (メルトインデックス 0.8g/10min (190℃)、エチルアクリレート含有量 15 重量%)

* 2 平均粒径 0.8 μ m、ステアリン酸ナトリウム処理

* 3 無水マレイン酸 1% グラフト共重合直鎖状低密度ポリエチレン (メルトインデックス 30g/10min (190℃))

* 4 平均粒径 30~35 μ m、BET 比表面積 75 m²/g

* 5 ジメチルポリシロキサン (粘度 1 × 10⁵ センチポイズ (25℃))

* 6 2-メルカプトベンツイミダゾール

* 7 2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノリンの重合物

* 8 ステアリン酸亜鉛

* 9 ジクミルパーオキサイド

【0020】

【表 2】

(配合量単位は重量部)

項目 \ 例	実施例	比較例	
	1	4	5
ポリマ 1 * 1	100	100	100
水酸化マグネシウム * 2	80	160	180
ポリマ 2 * 3	10	—	5
カーボンブラック * 4	10	10	10
シリコーン * 5	5	3	—
防かび剤 * 6	0.5	0.5	0.5
酸化防止剤 * 7	0.5	0.5	0.5
滑剤 * 8	0.5	0.5	0.5
酸素指数 ASTM D2863	44	41	36
伸び (%) ASTM D638	503	190	127
熱老化後 (100℃ 7 日) の伸び残率 (%)	88	72	70
引裂き強さ (LB/IN) ASTMD470	60	53	29
硬さ (ショア A)	95	95	95

(配合材料は表 1 と同じ)

【 0 0 2 1 】

【 表 3 】

(配合量単位は重量部)

項目 \ 例	実施例	比較例
	2	6
ポリマ 1 * 1	100	100
水酸化マグネシウム * 2	80	160
ポリマ 2 * 3	10	—
カーボンブラック * 4	10	10
シリコーン * 5	5	3
防かび剤 * 6	0.5	0.5
酸化防止剤 * 7	0.5	0.5
滑剤 * 8	0.5	0.5
架橋剤 * 9	1.7	1.7
酸素指数 ASTM D2863	43	40
伸び (%) ASTM D638	450	200
熱老化後 (100℃ 7 日) の伸び残率 (%)	100	100
引裂き強さ (LB/IN) ASTM D470	60	45
硬さ (ショア A)	95	95

(配合材料は表 1 と同じ)

【0022】

【表 4】

項目		例	実施例	比較例		
			1	1	4	5
耐油性 (ASTM # 2油、70℃、18h)			97/110	87/96	78/137	78/127
TS残率/TE残率 * 10						
耐潤滑剤性 (50℃、24h)	ハイドロリック液 5606	70/107	60/90	56/142	48/134	
	ハイドロリック液 17672	90/110	70/90	84/100	75/104	
	ディーゼル油 16884	64/103	41/93	41/156	39/170	
	潤滑油 24467	87/114	64/95	70/137	69/123	
	潤滑油 23699	97/110	77/94	92/105	85/102	
TS残率/TE残率						
耐溶剤性 (20℃、24h)	メタノール	101/105	87/100	87/153	82/102	
	ガソリン	66/95	45/96	63/184	56/117	
TS残率/TE残率						

* 10 引張り強さ残率 (%) / 伸び残率 (%)

【0023】比較例1は米国特許明細書第4, 871, 787号明細書に記載されている組成であり、比較例2は比較例1にポリマ2を10重量部配合したものであり、酸素指数は比較例1より比較例2の方が1.5低くなる。比較例3は比較例1にシリコンを5重量部加えたもので、酸素指数は比較例1に比べて9.9高くなっている。

【0024】実施例1は比較例1にポリマ2とシリコンを加えたものである。比較例1～3の結果を基にすると、酸素指数は比較例1に比べ約8向上することが予想されるが、実際は14.1も高くなり、ポリマ2とシリコンの併用により難燃性に著しい効果が認められる。実施例2は実施例1に架橋剤を加えて架橋したもので、酸素指数は実施例1とほぼ同じである。このように、ポリマ2とシリコンを金属水酸化物系で併用することにより、難燃性において相乗作用を発現させることができる。

【0025】次に、表2、3の比較例と対比すると、酸素指数がほぼ同じで、引裂き強さ、硬さおよび熱老化後の伸びに大きな差はなくとも、伸びにおいて実施例は比

較例を2倍以上上回っている。更に、本発明では表4からも明らかなように耐油性、耐潤滑剤性、耐溶剤性等においても優れている。

【0026】その上、本発明によればコンパウンドの熔融粘度を大幅に低下させることが可能になり、成形加工性を改良することができる。図1には実施例1の流動特性と比較例の流動特性とが示されているが、実施例1は剪断速度の全領域で熔融粘度が著しく低下しており、ビニルコンパウンドに似た加工性を有していることがわかる。

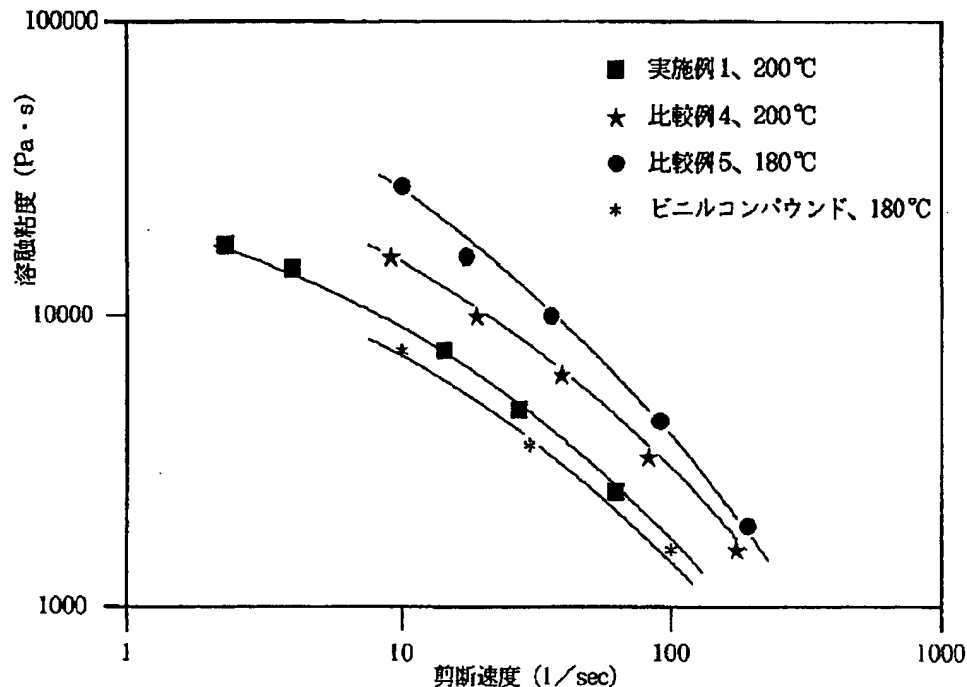
【0027】

【発明の効果】以上説明してきた通り、本発明によれば燃焼時における有毒ガスおよび腐食性ガスの発生を抑制でき、高度の難燃性を有し、しかも機械的特性および耐油性等に優れた難燃性成形品を得ることができるようになる。特に、本発明の組成物はその諸特性から判断して電線・ケーブルの絶縁体やシースへの適用に好適のものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】組成物の流動特性を示すグラフである。

【図1】



【手続補正書】

【提出日】平成3年9月24日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正内容】

【書類名】明細書

【発明の名称】難燃性電気絶縁組成物および難燃性電線・ケーブル

【特許請求の範囲】

【請求項1】ポリオレフィン100重量部に対し、金属水酸化物を50～200重量部、ビニル基を有する化合物を共重合させた変性ポリオレフィンを3～20重量部、およびシリコンを1～10重量部含有することを特徴とする難燃性電気絶縁組成物。

【請求項2】ポリオレフィンがコポリマ含有量が5～30重量%、好ましくは5～20重量%のエチレン系コポリマである請求項1記載の難燃性電気絶縁組成物。

【請求項3】金属水酸化物は水酸化マグネシウムであり、その含有量は50～200重量部、好ましくは60～120重量部である請求項1記載の難燃性電気絶縁組成物。

【請求項4】変性ポリオレフィンはポリエチレンにマレイン酸を0.1～20重量%、好ましくは0.1～5重量%グラフト共重合させたものであり、その含有量は5

～20重量部、好ましくは7～15重量部である請求項1記載の難燃性電気絶縁組成物。

【請求項5】シリコンはジメチルポリシロキサンであり、その含有量は1～10重量部、好ましくは3～7重量部である請求項1記載の難燃性電気絶縁組成物。

【請求項6】更に少なくとも0.2重量部のアミン化合物を含有する請求項1記載の難燃性電気絶縁組成物。

【請求項7】更に架橋剤を含有する請求項1記載の難燃性電気絶縁組成物。

【請求項8】請求項1記載の難燃性電気絶縁組成物を被覆してなることを特徴とする難燃性電線・ケーブル。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、燃焼時に有毒あるいは腐食性のガスを発生しない難燃性電気絶縁組成物、特に、電線あるいはケーブルの絶縁体やシースに適した難燃性電気絶縁組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ビルディング等の高層建築物、発電所、各種プラント、車両、船舶等は、火災によって重大な災害を被るおそれがある。これらの施設では多数の人がいるにもかかわらず、出口が限られており、一旦火災が発生すると人命が失われる可能性がある。また、多量の煙の発生によって出口や出口への誘導路がわからなくなって人命が失われる。そのような煙の発生がなく、煙の早

急な排出が行われれば、人命が失われるような事態は回避できるであろう。

【0003】更に、火災はダクトに布設された電線やケーブルに沿って延焼する。煙および有毒ガスは空調設備や地下道を通して伝わり、火災場所から離れた場所で健康に害を及ぼす。

【0004】腐食は機器に多大な損害をもたらす。例えば、電話交換局での火災は、腐食による電話器、警報機および制御システムの故障および非常時にサービスを受けることが不可能となること等により、火災地点とは異なる場所にいる人々の命を奪うことがある。

【0005】このように、電線・ケーブルの絶縁材料やシース材料には、自己消火性と有毒あるいは腐食性ガスを発生しないことについての要望が出されている。また、車両や船舶などのように、狭く、湿度が高いところに布設される電線・ケーブルにはカビの発生が予想される。

【0006】米国特許第4,871,787号明細書には有毒ガスおよび腐食性ガスを発生しない難燃性樹脂組成物について記載されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】このような樹脂組成物における問題点は、ポリマー中に多量の金属水酸化物を配合するため、引張り特性や伸び特性の低下を招くことである。このため、電線・ケーブルの布設時や使用時に絶縁体やシースにクラックや裂け目が生じやすくなる。

【0008】また、樹脂組成物の粘度が非常に高くなり、最終製品に成形加工することが困難になる。このため、ポリ塩化ビニルポリマーをを使用した低発煙性の難燃材料に比較して低速で特殊な装置が必要とされている。

【0009】金属水酸化物を含む公知の難燃性樹脂組成物は、一般に一またはそれ以上の特性を実現するために一またはそれ以上の特性を犠牲にしている。このような事態は、難燃性を低下させることなく金属水酸化物の含有量を低下させることができれば回避可能である。

【0010】従って、本発明の目的は、高度の難燃性、優れた引張りおよび伸び特性、製造容易性、防カビ性といった各種特性に優れ、さらに、従来よりも金属水酸化物の含有量を少なくした新規な組成物を提供することにある。

【0011】更に、本発明の目的は、油やガソリンのような溶剤に対して抵抗力を強化できる組成物を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明の上記目的は、ポリオレフィン100重量部に対し、金属水酸化物を50～200重量部、ビニル基を有する化合物を共重合させた変性ポリオレフィンを3～20重量部、およびシリコ

ーンを1～10重量部含有する組成物により達成される。この組成物には、少なくとも0.2重量部のアミン化合物や、適当量の安定剤や滑剤を添加してもよい。

【0013】本発明は、ポリオレフィンと金属水酸化物との混和系における変性ポリオレフィンとシリコンの新規な相乗作用により難燃性が向上することに伴い、所望の特性が得られるとの知見に基づくものである。

【0014】本発明においてポリオレフィンとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレンプロピレンゴム、エチレン酢酸ビニルコポリマ、エチレンメチルアクリレートコポリマ、エチレンエチルアクリレートコポリマ、エチレンブチルアクリレートコポリマ、エチレンビニルシランコポリマといったものがあげられ、これらを単独使用しても2種以上併用してもよい。

【0015】エチレンエチルアクリレートコポリマやエチレン酢酸ビニルコポリマのようなエチレン系コポリマを使用する場合は、耐熱性、機械的強度および成形加工性等を考慮してコポリマ含有量が5～30重量%、好ましくは5～20重量%のものを使用することが望ましい。

【0016】金属水酸化物としては、高難燃化の点から水酸化マグネシウムまたはハイドロタルサイト類が望ましいが、水酸化アルミニウム、水酸化カルシウム、塩基性炭酸マグネシウム等も使用できる。金属水酸化物は、強靱性、難燃性、耐水性、凝集等を考慮して平均粒径0.1～5 μ mで、脂肪酸金属塩、シランカップリング剤、チタネートカップリング剤等で表面処理したものをを用いるのが望ましい。金属水酸化物の配合量はポリオレフィン100重量部に対して50～200重量部、好ましくは60～120重量部である。50重量部未満では目的とする難燃性を付与することができず、200重量部を越えると成形加工性や強靱性が著しく損なわれる。

【0017】本発明において、ビニル基を有する化合物を共重合させた変性ポリオレフィンとは、アクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等やこれらの金属塩あるいは無水物をグラフト共重合、ブロック共重合またはランダム共重合させることにより変性したポリオレフィンである。ポリオレフィンとしては、ポリエチレン、エチレンエチルアクリレートコポリマ、エチレンメチルアクリレートコポリマ、エチレン酢酸ビニルコポリマ等があげられる。変性させる量は0.1～20重量%、好ましくは0.1～5重量%の範囲である。このような変性ポリオレフィンの配合量は、ポリオレフィン100重量部に対して5～20重量部、好ましくは7～15重量部である。5重量部未満では難燃性や機械的特性を改善する効果が小さく、20重量部を越えると伸びや成形加工性を大幅に低下させる。

【0018】シリコン樹脂の代表例はオルガノポリシロキサンであり、ジメチルポリシロキサン、ジフェニルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン等があ

げられる。シリコンの配合量は、ポリオレフィン100重量部に対し1~10重量部、好ましくは3~7重量部であり、1重量部未満では難燃性を改善する効果が小さく、10重量部を越えると強靱性が著しく損なわれる。

【0019】本発明においては、上記成分に加えて架橋剤、架橋助剤、防かび剤、酸化防止剤、滑剤、分散剤等を適宜添加してもよい。防かび剤としてはアミン系化合物が適切であり、具体的には2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジヒドロキノリンの重合体、2-メルカプトベンツイミダゾールがあげられる。架橋方法としては、有機過酸化物による加熱架橋または電子線等の照射による照射架橋等があげられる。

【0020】

【実施例】以下、実施例および比較例に基づいて本発明を詳細に説明する。各例において、(1)ポリマー1はエチレンエチルアクリレートコポリマ(メルトインデックス0.8 dg/min、エチルアクリレート含有量15重量%)、(2)金属水酸化物は水酸化マグネシウム(平均粒径0.8 μm、ステアリン酸ナトリウム処理)、(3)ポリマー2は無水マレイン酸1%グラフト直鎖状低密度ポリエチレン(メルトインデックス30 dg/min)、(4)カーボンブラックは平均粒径30~35 μm、BET比表面積75 m²/gのファーンズ

ブラック、(5)シリコンはジメチルポリシロキサン(粘度10万センチポイズ(25℃))、(6)防かび剤は2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジヒドロキノリンの重合体、(7)酸化防止剤は4, 4'-チオビス(6-tert-ブチル-3-メチルフェノール)、(8)滑剤はステアリン酸、(9)架橋剤はジクミルパーオキサイドである。

【0021】実施例1、2および比較例1、2、3の組成が表1に示され、これら組成の酸素指数が表1の下欄に示されている。樹脂組成物の難燃性は酸素指数を測定することにより評価され、この手法は材料の難燃性の尺度として広く認められてきている。ASTM D 2863に基づいて測定された酸素指数は、樹脂組成物の試料が燃焼を開始するに必要な窒素雰囲気に加えらる酸素のパーセントとして定義されている。空気中には21%の酸素が含まれているため、空气中で燃焼する樹脂組成物の酸素指数は21ということになる。このような樹脂は明らかに難燃性ではない。樹脂組成物の試料の燃焼を維持するために21%以上の酸素を含むように調節された割合が樹脂組成物の難燃性の尺度である。

【0022】

【表1】

(配合量単位は重量部)

例 項目	実施例		比較例		
	1	2	1	2	3
ポリマー1	100	100	100	100	100
水酸化マグネシウム	80	80	80	80	80
ポリマー2	10	10	—	10	—
カーボンブラック	10	10	10	10	10
シリコン	5	5	—	—	5
防かび剤	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
酸化防止剤	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
滑剤	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
架橋剤	1.7	—	—	—	—
酸素指数 ASTM D2863	43.3 - 44.5	43.2 - 44.4	29.3 - 30.2	27.5 - 29.0	39.1 - 40.3
酸素指数の変化値	14.1	14.0	0	- 1.5	9.9

【0023】比較例1は米国特許明細書第4,871,787号明細書に記載されている組成であり、比較例2は比較例1にポリマー2を10重量部配合したものであり、酸素指数は比較例1より比較例2の方が1.5低くなる。比較例3は比較例1にシリコーンを5重量部加えたもので、酸素指数は比較例1に比べて9.9高くなっている。

【0024】実施例1は比較例1にポリマー2とシリコーンを加えたものである。比較例1～3の結果を基にすると、酸素指数は比較例1に比べ約8向上することが予

想されるが、実際は14.1も高くなり、ポリマー2とシリコーンの併用により難燃性に著しい効果が認められる。実施例2は実施例1に架橋剤を加えて架橋したもので、酸素指数は実施例1とほぼ同じである。このように、ポリマー2とシリコーンを金属水酸化物系で併用することにより、難燃性において相乗作用を発現させることができる。

【0025】

【表2】

(配合量単位は重量部)

項目 \ 例	実施例	比較例	
	1	4	5
ポリマー1	100	100	100
水酸化マグネシウム	80	160	180
ポリマー2	10	—	5
カーボンブラック	10	10	10
シリコーン	5	3	—
防カビ剤	0.5	0.5	0.5
酸化防止剤	0.5	0.5	0.5
滑剤	0.5	0.5	0.5
酸素指数 ASTM D2863	44	41	36
伸び (%) ASTM D638	503	190	127
熱老化後 (100℃7日) の伸び残率 (%)	88	72	70
引裂き強さ (LB/IN) ASTMD470	60	53	29
硬さ (ショアA)	95	95	95

【0026】

【表3】

(配合量単位は重量部)

項目 \ 例	実施例	比較例
	2	6
ポリマー 1	100	100
水酸化マグネシウム	80	160
ポリマー 2	10	-
カーボンブラック	10	10
シリコーン	5	3
防カビ剤	0.5	0.5
酸化防止剤	0.5	0.5
滑剤	0.5	0.5
架橋剤	1.7	1.7
酸素指数 ASTM D2863	43	40
伸び (%) ASTM D638	450	200
熱老化後 (100℃ 7 日) の伸び残率 (%)	100	100
引裂き強さ (LB/IN) ASTM D470	60	45
硬さ (ショア A)	95	95

【0027】比較例 4、5、6 は金属水酸化物の含有量が 160～180 重量部と多い場合であり、表 2 は架橋の場合、表 3 は非架橋の場合である。実施例 1、2 は比較例 4、5、6 と比較して、酸素指数はほぼ同じで、熱老化後の伸び残率、引裂き強さ、硬さにおいて大差な

くとも、伸びは 2 倍以上となっている。

【0028】

【表 4】

項目 \ 例		実施例	比較例		
		1	1	4	5
耐油性 (ASTM # 2 油、70℃、18h) TS 残率/TE 残率 * 1		97/110	87/96	78/137	78/127
耐潤滑剤性 (50℃、24h) TS 残率/TE 残率	ハイドロリック液 5606	70/107	60/90	56/142	48/134
	ハイドロリック液 17672	90/110	70/90	84/100	75/104
	ディーゼル油 16884	64/103	41/93	41/156	39/170
	潤滑油 24467	87/114	64/95	70/137	69/123
	潤滑油 23699	97/110	77/94	92/105	85/102
耐溶剤性 (20℃、24h) TS 残率/TE 残率	メタノール	101/105	87/100	87/153	82/102
	ガソリン	66/95	45/96	63/184	56/117

* 1 引張り強さ残率 (%) / 伸び残率 (%)

【0029】本発明の目的の一つは耐油性に優れた組成物を提供することであるが、表 4 から明らかなとおり、実施例 1 は耐油性、耐潤滑剤性、耐溶剤性等において優れている。

【0030】本発明の更に他の目的は、加工性の向上をはかるため、粘度を低減した組成物を提供することにある。比較例 4、5 に示した樹脂組成物は高粘度であるため押出し成形に特殊な技術と装置を必要とする。これに対し、ポリ塩化ビニルをベースとする難燃性樹脂組成物は一般の技術と装置により押出し成形可能である。図 1 には実施例 1、比較例 4、比較例 5 およびポリ塩化ビニルについての流動特性とが示されているが、実施例 1 は比較例 4、5 に比して著しく低粘度であり、ポリ塩化ビ

ニルに似た加工性を有していることがわかる。

【0031】

【発明の効果】以上説明してきた通り、本発明によれば燃焼時における有毒ガスおよび腐食性ガスの発生を抑制でき、高度の難燃性を有し、しかも機械的特性および耐油性等に優れた難燃性成形品を得ることができるようになる。特に、本発明の組成物はその諸特性から判断して電線・ケーブルの絶縁体やシースへの適用に好適のものである。

【0032】

【図面の簡単な説明】

【図 1】組成物の流動特性を示すグラフである。